

PCT/FR 99/02345

F  
22-11-5



REC'D 18 OCT 1999  
INPI PCT

7/PS

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 OCT. 1999

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

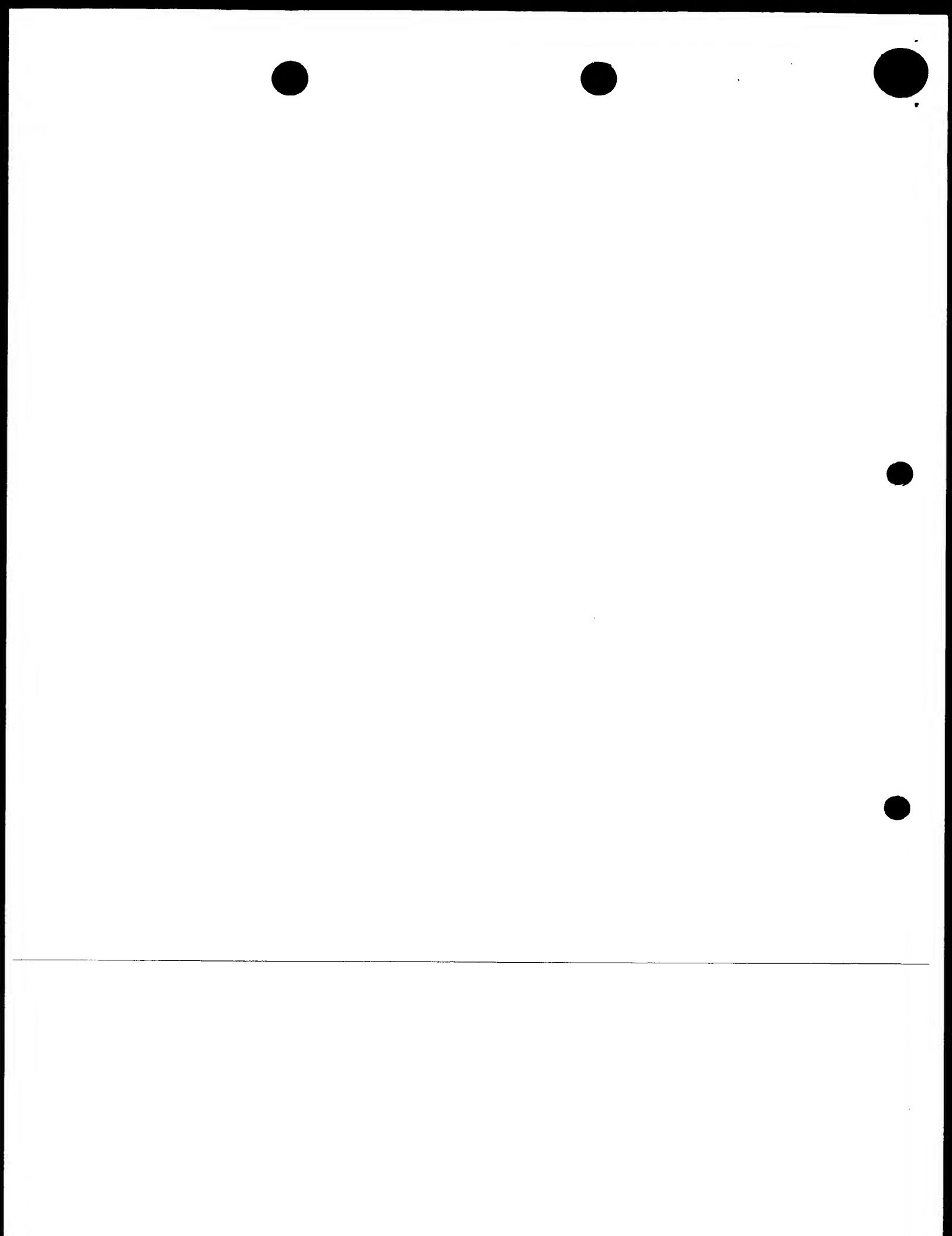
Martine PLANCHE

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1.a) OU b)

#### SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cedex 08  
Telephone 01 53 04 53 04  
Telecopie 01 42 93 59 30





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa

N° 55 -1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

**02 OCT. 1998**

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

**98 12375 -**

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

**02 OCT. 1998**

### 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

brevet d'invention

demande divisionnaire



certificat d'utilité

transformation d'une demande  
de brevet européen

Établissement du rapport de recherche

différé  immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

oui

non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**COMPOSITION DENTAIRE A BASE D'UNE SILICONE FONCTIONNALISEE RETICULABLE /  
POLYMERISABLE PAR VOIE CATIONIQUE**

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN **6 . 4 . 2 . 0 1 4 5 2 . 6** code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

**RHODIA CHIMIE**

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

Pays

**25, quai Paul Doumer  
92408 COURBEVOIE CEDEX**

**FRANCE**

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui

non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTIÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIMSIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

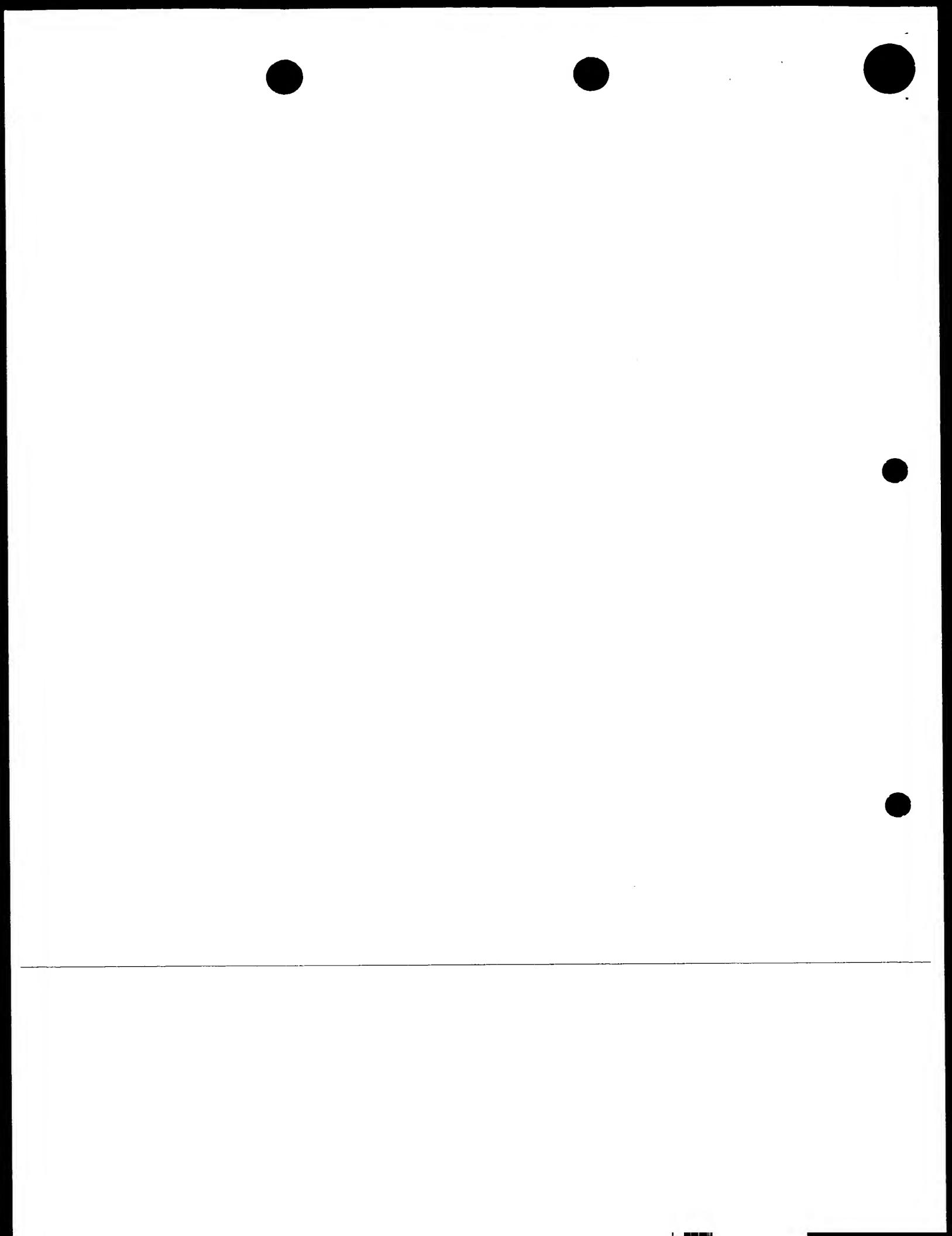
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

**Alain WERNER**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI





Composition dentaire à base d'une silicone fonctionnalisée  
réticulable/polymérisable par voie cationique.

Le domaine de l'invention est celui des compositions dentaires. Plus 5 précisement, les compositions dentaires mises au point dans le cadre de la présente invention sont utilisables pour la réalisation de prothèses dentaires et pour la restauration dentaire.

A ce jour, pour réaliser des compositions dentaires pour la préparation de prothèses 10 dentaires ou de matériaux de restauration dentaire, on peut utiliser des résines à base d'acrylates photopolymérisables. Ces produits *prêt-à-formuler* présentent toutefois à l'utilisation des problèmes d'irritation et des problèmes potentiels de toxicité.

En outre, ces produits présentent l'inconvénient majeur d'engendrer un retrait 15 volumique important lors de leur polymérisation: ce qui rend leur utilisation complexe et difficile pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire. On observe notamment des problèmes d'accrochage dus au retrait volumique ou au manque d'adhérence des polymères utilisés .

La présente invention a pour objet de fournir de nouvelles compositions dentaires 20 ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur. Ces nouvelles compositions dentaires, polymérisables et/ou réticulables en environnement oral, ont des qualités nettement améliorées, notamment en ce qui concerne la réduction très nette du phénomène de retrait des compositions dentaires utilisées pour la réalisation de prothèses dentaires ou de matériaux de restauration dentaire.

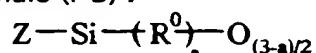
25

La composition dentaire polymérisable et/ou réticulable selon l'invention comprend :

30

(1) au moins un oligomère ou polymère silicone époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- au moins un motif de formule (FS) :



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,
- R<sup>0</sup>, identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogénol, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate.

5           • et au moins deux atomes de silicium,

.. (2) une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate,

10           (3) au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

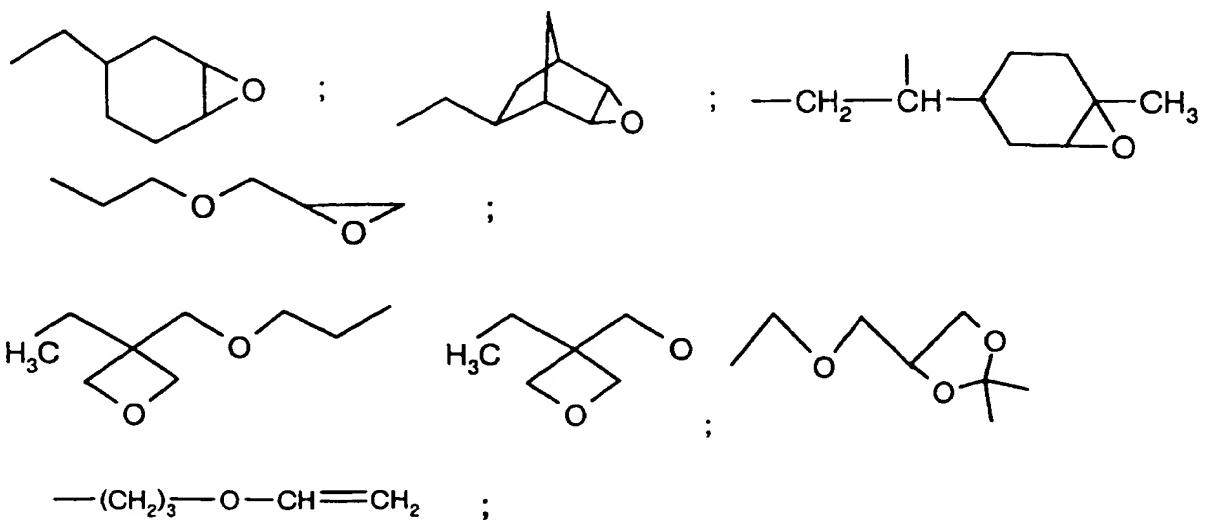
(4) et au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15           Selon une première variante de la présente invention, la composition dentaire est polymérisable et/ou réticulable sous activation par voie thermique ou par voie photochimique.

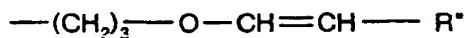
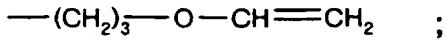
En général, l'activation photochimique est réalisée sous rayonnement U.V. Plus particulièrement, on utilise un rayonnement U.V. de longueur d'onde de l'ordre de 200 à 20 500 nm pour la réalisation de prothèses dentaires et un rayonnement U.V. visible de longueur d'onde supérieur à 400 nm pour la réalisation de matériaux de restauration. Une longueur d'onde supérieure à 400 nm permet la réticulation et/ou polymérisation en environnement oral.

25           Le polymère ou oligomère silicone (1) présente l'avantage par rapport à des résines organiques réticulant par voie cationique d'être transparente à la lumière UV-visible et donc son utilisation permet d'obtenir des matériaux très épais et dont la photoréticulation s'effectue en peu de temps.

Les fonctions réactives Z peuvent être très variées. Elles peuvent être notamment  
30           choisies parmi les radicaux suivants :

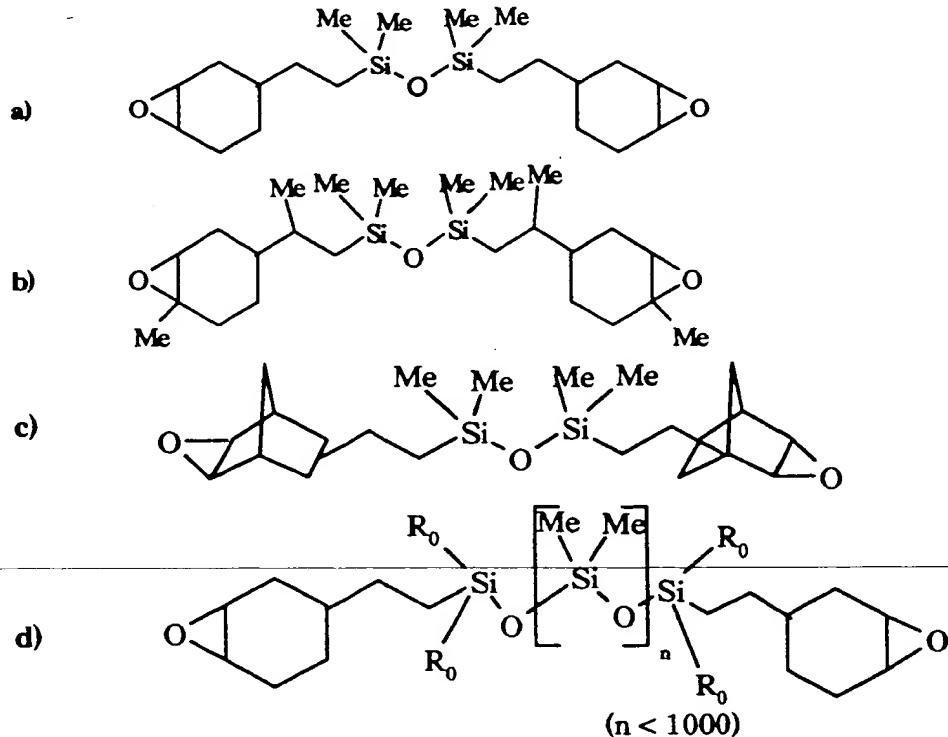


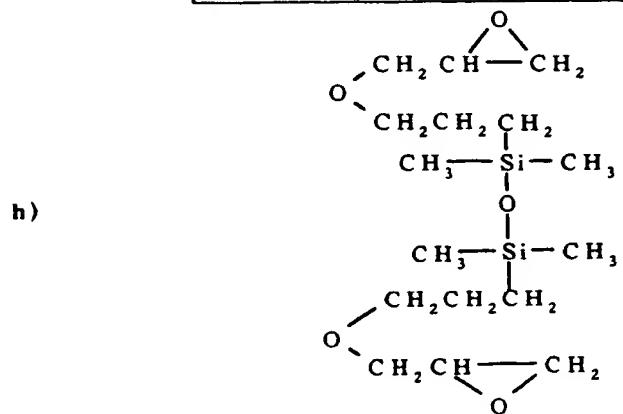
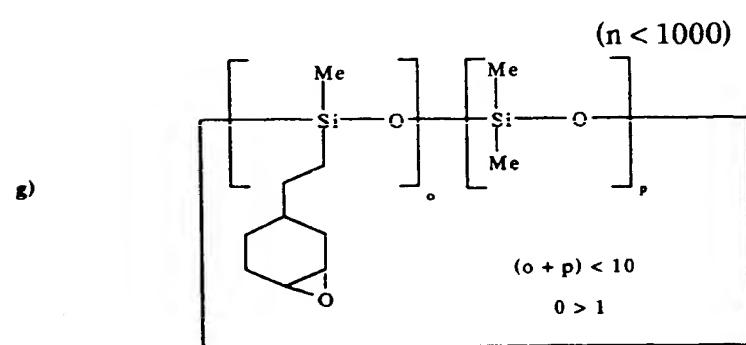
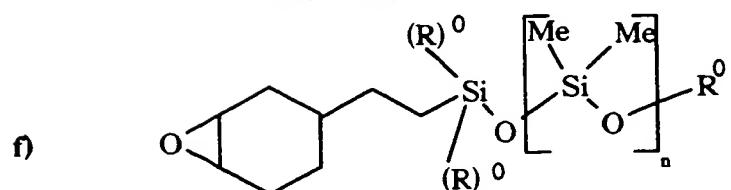
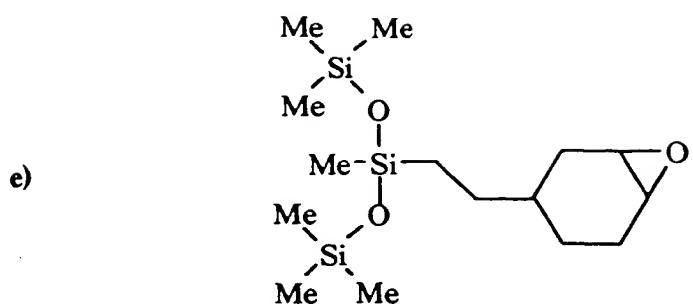
5



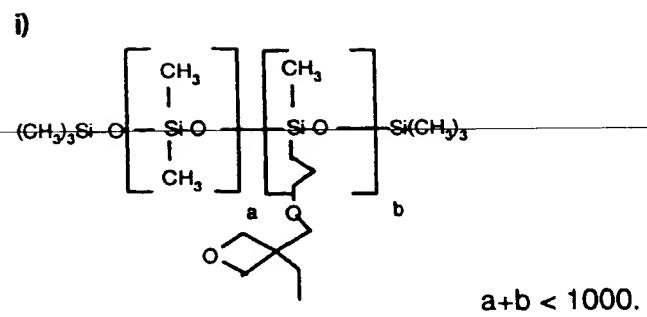
- avec  $R^*$  représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

10 Selon une variante avantageuse de la présente invention, le polymère ou oligomère silicone est constitué par au moins une silicone de formule moyenne suivante :

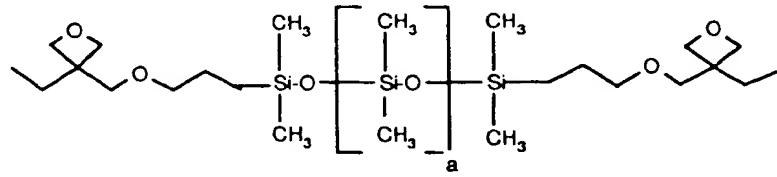




5

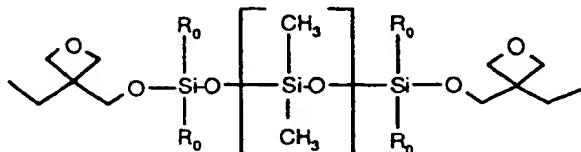


j)

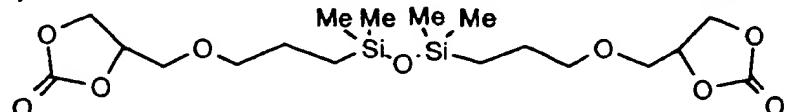


$a < 1000.$

k)



l)



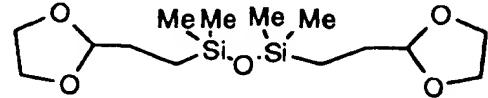
$a < 1000.$

5

m)



n)



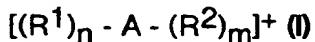
10

Les photoamorceurs cationiques peuvent être choisis parmi les borates d'onium (pris à eux seuls ou en mélange entre eux) d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol.63, N° 5, 26 du 4 février 1985] ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique [même référence],

15

L'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

(1) les sels d'onium de formule (I) :



20

formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N,
- $R^1$  représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,

25

- R<sup>2</sup> représente R<sup>1</sup> ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ; lesdits radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,
- 5     • n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A,  
• m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,
- (2) les sels d'oxoisothiochromanium décrits dans la demande de brevet WO  
90/11303, notamment le sel de sulfonium du 2-éthyl-4-oxoisothiochromanium ou de  
2-dodécyl-4-oxoisothio-chromanium,
- 10   (3) les sels de sulfonium dans lesquels l'entité cationique comprend :
  - 3<sub>1</sub> au moins une espèce polysulfonium de formule (II.1) :

$$\begin{array}{c} \text{Ar}^1 - \overset{+}{\text{S}} - \text{Ar}^3 - \text{Y} - \left[ \begin{array}{c} \text{Ar}^3 - \overset{+}{\text{S}} - \text{Ar}^1 \\ | \\ \text{Ar}^2 \end{array} \right]_t \end{array}$$

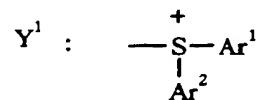
dans laquelle :

  - les symboles Ar<sup>1</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphtyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et un groupement de formule -Y<sup>4</sup>-Ar<sup>2</sup> où les symboles Y<sup>4</sup> et Ar<sup>2</sup> ont les significations données juste ci-après,
  - les symboles Ar<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphtyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,
  - les symboles Ar<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un radical divalent phénylène ou naphtylène, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un

groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

- t est un nombre entiers égal à 0 ou 1, avec les conditions supplémentaires selon lesquelles :

5      + quand t = 0, le symbole Y est alors un radical monovalent Y<sup>1</sup> représentant le groupement de formule :

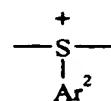


où les symboles Ar<sup>1</sup> et Ar<sup>2</sup> possèdent les significations données ci-avant,

+ quand t = 1 :

10     • d'une part, le symbole Y est alors un radical divalent ayant les significations Y<sup>2</sup> à Y<sup>4</sup> suivantes :

• Y<sup>2</sup> : un groupement de formule :



où le symbole Ar<sup>2</sup> possède les significations données ci-avant,

15     • Y<sup>3</sup> : un lien valentiel simple,

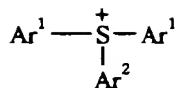
• Y<sup>4</sup> : un reste divalent choisi parmi :



un reste alkylène linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et un reste de formule —Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O— ,

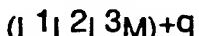
20     • d'autre part, dans le cas uniquement où le symbole Y représente Y<sup>3</sup> ou Y<sup>4</sup>, les radicaux Ar<sup>1</sup> et Ar<sup>2</sup> (terminaux) possèdent, outre les significations données ci-avant, la possibilité d'être reliés entre eux par le reste Y consistant dans Y<sup>1</sup> un lien valentiel simple ou dans Y<sup>2</sup> un reste divalent choisi parmi les restes cités à propos de la définition de Y<sup>4</sup>, qui est installé entre les atomes de carbone, se faisant face, situés sur chaque cycle aromatique en position ortho par rapport à l'atome de carbone directement relié au cation S<sup>+</sup> ;

30     • 3<sub>2</sub> et/ou au moins une espèce monosulfonium possédant un seul centre cationique S<sup>+</sup> par mole de cation et consistant dans la plupart des cas dans des espèces de formule (II.2) :



dans laquelle  $\text{Ar}^1$  et  $\text{Ar}^2$  ont les significations données ci-dessus à propos de la formule (III.1), incluant la possibilité de relier directement entre eux un seul des radicaux  $\text{Ar}^1$  à  $\text{Ar}^2$  selon la manière indiquée ci-dessus à propos de la définition de la condition supplémentaire en vigueur quand  $t = 1$  dans la formule (II), faisant appel au reste  $\text{Y}'$  ;

(4) les sels organométalliques de formule (III) :



formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- $\text{L}^1$  représente 1 ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^3$ -alkyl,  $\eta^5$ -cyclopentadiényle et  $\eta^7$ -cycloheptatriényle et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons  $\pi$  ;
- $\text{L}^2$  représente un ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^7$ -cycloheptatriényle et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons  $\pi$  ;
- $\text{L}^3$  représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons  $\sigma$ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et  $\text{NO}_2^+$  ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  et  $\text{L}^3$  et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

L'entité anionique borate a pour formule  $[\text{BX}_a \text{R}_b]^-$  dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec  $a + b = 4$ ,
- les symboles X représentent :
  - \* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3,
  - \* une fonction OH avec a = 0 à 2,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

5           ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

10          ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10

15          ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphtyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, quelle que soit l'entité cationique.

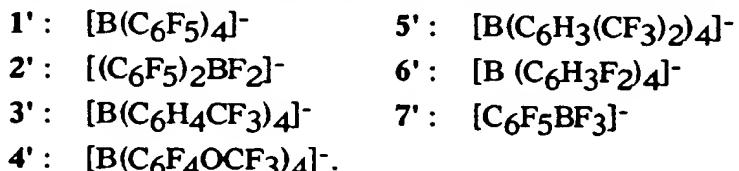
15

Sans que cela ne soit limitatif, on donne ci-après plus de précisions quant aux sous classes de borate d'onium et de borate de sels organométalliques plus particulièrement préférés dans le cadre de l'utilisation conforme à l'invention.

20

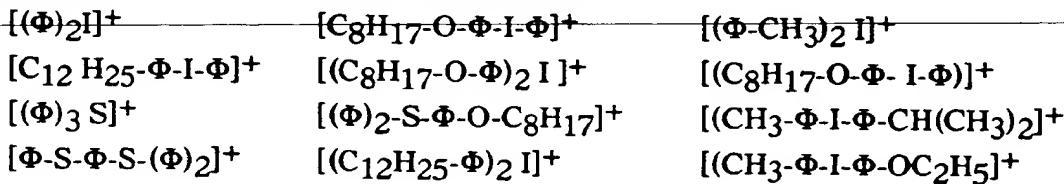
Selon une première variante préférée de l'invention, les espèces de l'entité anionique borate qui conviennent tout particulièrement sont les suivantes :

25



Selon une deuxième variante préférée de l'invention, les sels d'onium (1) utilisables sont décrits dans de nombreux documents notamment dans les brevets US-A-4 026 705, US-A-4 032 673, US-A-4 069 056, US-A-4 136 102, US-A-4 173 476. Parmi ceux-ci on privilégiera tout particulièrement les cations suivants :

30



35

Selon une troisième variante préférée, les sels organométalliques (4) utilisables sont décrits dans les documents US-A-4 973 722, US-A-4 992 572, EP-A-203 829, EP-A-323 584 et EP-A-354 181. Les sels organométalliques plus volontiers retenus selon l'invention sont notamment :

5     . le ( $\eta^5$  - cyclopentadiènyle) ( $\eta^6$  - toluène) Fe<sup>+</sup>,  
     . le ( $\eta^5$  - cyclopentadiènyle) ( $\eta^6$  - méthyl-1-naphtalène) Fe<sup>+</sup>,  
     . le ( $\eta^5$  - cyclopentadiènyle) ( $\eta^6$  - cumène) Fe<sup>+</sup>,  
     . le bis ( $\eta^6$  - mesitylène) Fe<sup>+</sup>,  
     . le bis ( $\eta^6$  - benzène) Cr<sup>+</sup>.

10

En accord avec ces trois variantes préférées, on peut citer, à titre d'exemples de photoamorceurs du type borates d'onium, les produits suivants :

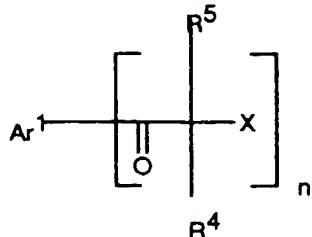
	$[(\Phi)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	$[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
	$[C_{12}H_{25}-\Phi-I-\Phi]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	$[(C_8H_{17}-O-\Phi)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
15	$[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	$[(\Phi)_3 S]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
	$[(\Phi)_2 S-\Phi-O-C_8H_{17}]^+$ , $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$	$[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
	$[(\Phi)_3 S]^+$ , $[B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$	$[(\Phi-CH_3)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
	$[(\Phi-CH_3)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$	$[CH_3-\Phi-I-\Phi-CH(CH_3)_2]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
	$(\eta^5$ - cyclopentadiènyle) ( $\eta^6$ - toluène) Fe <sup>+</sup> , $[B(C_6F_5)_4]^-$	
20	$(\eta^5$ - cyclopentadiènyle) ( $\eta^6$ - méthyl-1-naphtalène) Fe <sup>+</sup> , $[B(C_6F_5)_4]^-$	
	$(\eta^5$ - cyclopentadiènyle) ( $\eta^6$ - cumène) Fe <sup>+</sup> , $[B(C_6F_5)_4]^-$	

25     Comme autre référence littéraire pour définir les borates d'onium (1) et (2) et les borates de sels organométalliques (4), on peut citer l'ensemble du contenu des demandes de brevet EP 0 562 897 et 0 562 922. Ce contenu est intégralement incorporé par référence dans le présent exposé.

Comme autre exemple de sel d'onium utilisable comme photoamorceur, on peut citer ceux divulgués dans les brevets américains US 4 138 255 et US 4 310 469.

30     On peut également utiliser d'autres photoamorceurs cationiques, e. g. :  
     - ceux commercialisés par UNION-CARBIDE (photoamorceur 6990 et 6974 triarylsulfonium hexafluoro-phosphate et hexafluoroantimonate),  
     - les sels d'iodonium hexafluorophosphate ou hexafluoro-antimonate,  
     - ou les sels de ferrocénium de ces différents anions.

Le photosensibilisateur contenu au sein de la composition dentaire selon l'invention peut être de nature très variée. Dans le cadre de l'invention celui-ci répond notamment à l'une des formule (IV) à (XXII) suivantes :



• formule (IV)

5

dans laquelle :

10

- lorsque  $n = 1$ ,  $\text{Ar}^1$  représente un radical aryle contenant de 6 à 18 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphytyle, thiényle, pyridyle ou furyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, -CF<sub>3</sub>, -OR<sup>6</sup>, -OPhényle, -SR<sup>6</sup>, -SPPhényle, -SO<sub>2</sub>Phényle, -COOR<sup>6</sup>, -O(CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), -O(CH<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>m</sub>-H, -O(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>m</sub>-H, m étant compris entre 1 et 100,

15

- lorsque  $n = 2$ ,  $\text{Ar}_1$  représente un radical arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou un radical phénylène-T-phénylène, où T représente -O-, -S-, -SO<sub>2</sub>- ou -CH<sub>2</sub>-,

20

- X représente un groupe -OR<sup>7</sup> ou -OSiR<sup>8</sup>(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub> ou forme, avec R<sup>4</sup>, un groupe -O-CH(R<sup>10</sup>)-,

25

- R<sup>4</sup> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> non substitué ou porteur d'un groupe -OH, -OR<sup>6</sup>, acyloxy en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, -COOR<sup>6</sup>, -CF<sub>3</sub>, ou -CN, un radical alcényle en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>, un radical aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>, un radical phénylalkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>,

- R<sup>5</sup> a l'une des significations données pour R<sup>4</sup> ou représente un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R<sup>11</sup>, ou encore forme avec R<sup>4</sup>, un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>.

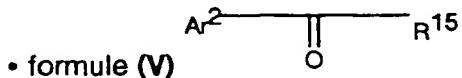
25

- R<sup>6</sup> représente un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 12 atomes de carbone,

- R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> porteur d'un groupe -OH, -OR<sup>6</sup> ou -CN, un radical alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle

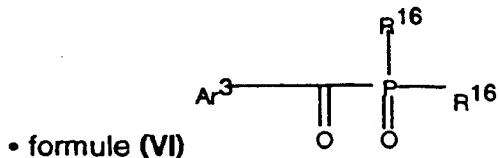
éventuellement substitué par un atome de chlore ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, ou un radical tétrahydropyrannyle-2,

- R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical phényle,
- 5 - R<sup>10</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical phényle,
- R<sup>11</sup> représente un radical -CONH<sub>2</sub>, -CONHR<sup>6</sup>, -CON(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -P(O)(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub> ou pyridyle-2 ;



10 dans laquelle :

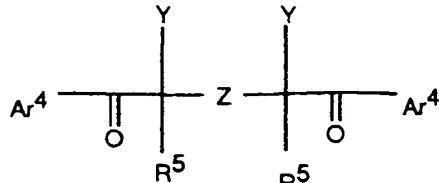
- Ar<sup>2</sup> a la même signification que Ar<sup>1</sup> de la formule (IV) dans le cas où n = 1,
- R<sup>15</sup> représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical Ar<sup>2</sup>, un radical -(C=O)-Ar<sup>2</sup>, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un radical cycloalkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, et un radical cycloalkyle formant un cycle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> avec le carbone de la cétone ou un carbone du radical Ar<sup>2</sup>, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de -F, -Cl, -Br, -CN, -OH, -CF<sub>3</sub>, -OR<sup>6</sup>, -SR<sup>6</sup>, -COOR<sup>6</sup>, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> porteurs éventuellement d'un groupe -OH, -OR<sup>6</sup> et/ou -CN, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ;



15 dans laquelle :

- Ar<sup>3</sup> a la même signification que Ar<sup>1</sup> de la formule (IV) dans le cas où n=1,
- R<sup>16</sup>, identique ou différent, représente un radical choisi parmi le groupe constitué d'un radical Ar<sup>3</sup>, un radical -(C=O)-Ar<sup>3</sup>, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un radical cycloalkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, ces radicaux pouvant être substitués par un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe constitué de -F, -Cl, -Br, -CN, -OH, -CF<sub>3</sub>, -OR<sup>6</sup>, -SR<sup>6</sup>, -COOR<sup>6</sup>, les radicaux

alkyles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> porteurs éventuellement d'un groupe -OH, -OR<sup>6</sup> et/ou -CN, et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> :



• formule (VII)

5

dans laquelle :

- R<sup>5</sup>, identiques ou différents, ont les mêmes significations que dans la formule (III),

- Y, identiques ou différents, représentent X et/ou R<sup>4</sup>,

- Z représente :

10

• une liaison directe,

• un radical divalent alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou un radical phénylène, diphenylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme, avec les deux substituants R<sup>5</sup> et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,

15

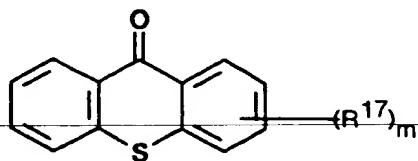
• un groupe divalent -O-R<sup>12</sup>-O-, -O-SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-O-SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-O-, ou -O-SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>-O-,

- R<sup>12</sup> représente un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alcénylène en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> ou xylylène.

- et Ar<sup>4</sup> a la même signification que Ar<sup>1</sup> de la formule (IV) dans le cas où n=1.

20

• famille des thioxanthones de formule (VIII) :



25

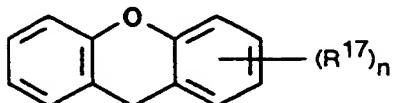
- m=0 à 8,

- R<sup>17</sup>, identique(s) ou différent(s) substituants sur le(s) noyau(x) aromatique(s), représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un

radical cycloalkyle en C6-C12, un radical Ar<sup>1</sup>, un atome d'halogène, un groupement -OH, -CN, -NO<sub>2</sub>, -COOR<sup>6</sup>, -CHO, Ophényle, -CF<sub>3</sub>, -SR<sup>6</sup>, -Sphényle, -SO<sub>2</sub> phényle, Oalcényle, ou -SiR<sup>6</sup><sub>3</sub>.

5

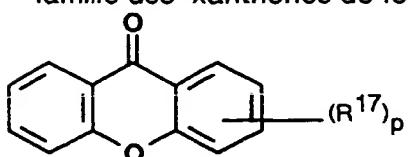
- famille des xanthènes de formule (IX) :



n=0 à 8

10

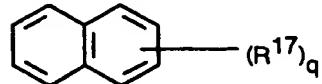
- famille des xanthones de formule (X) :



p=0 à 8

15

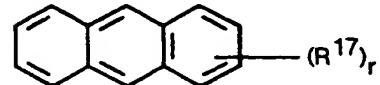
- famille du naphtalène de formule (XI) :



q= 0 à 8

20

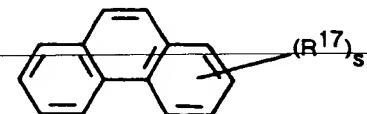
- famille de l'anthracène de ormule (XII) :



r= 0 à 10

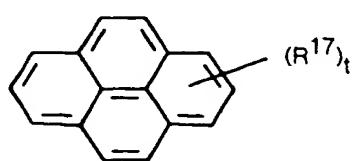
25

- famille du phénanthrène de formule (XIII) :



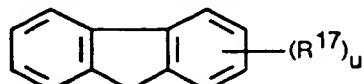
s = 0 à 10

- famile du pyrène de formule (XIV) :



t = 0 à 10

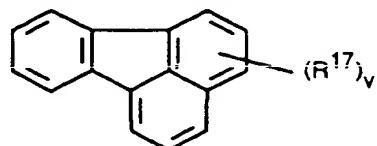
- famille du fluorène de formule (XV) :



5

u = 0 à 9

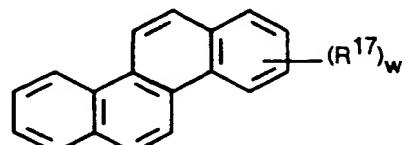
- famille du fluoranthène de formule (XVI) :



10

v = 0 à 10

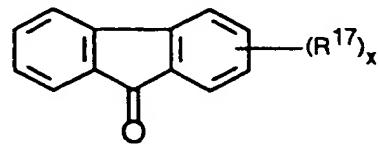
- famille du chrysène de formule (XVII) :



15

w = 0 à 12

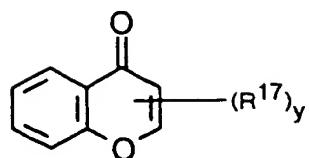
- famille de la fluorène de formule (XVIII) :



avec x = 0 à 8, par exemple 2,7 dinitro9-fluorénone.

20

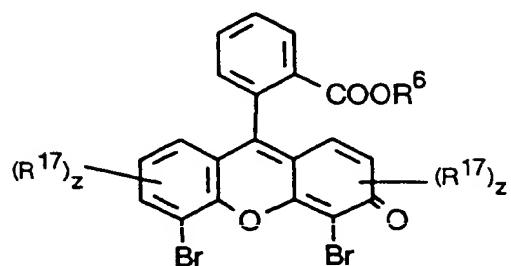
- famille de la chromone de formule (XIX) :



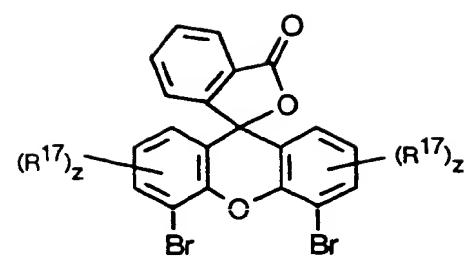
avec  $y = 0 \text{ à } 6$

5

• famille de l'éosine de formule (XX) :



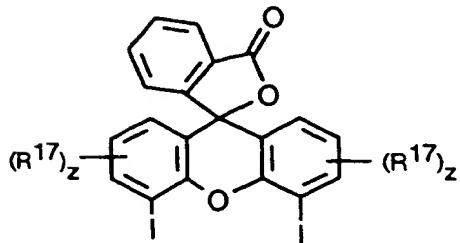
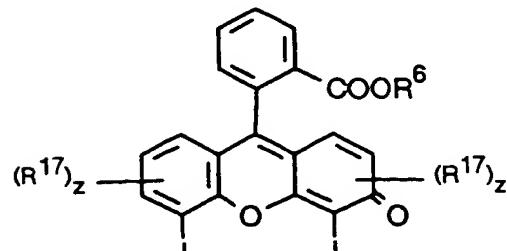
avec  $z = 0 \text{ à } 5$



avec  $z = 0 \text{ à } 6$

10

• famille de l'érythrosine de formule (XXI) :

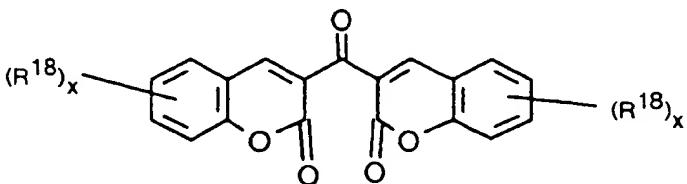


15

avec  $z = 0 \text{ à } 5$

avec  $z = 0 \text{ à } 6$

• famille des biscouumarins de formule (XXII) :



- R<sup>18</sup>, identique ou différent, a la même signification que R<sup>17</sup> ou représente un groupement -NR<sup>6</sup><sub>2</sub>, par exemple le 3,3'carbonylbis(7-diéthylaminocoumarin) et le 3,3'-carbonylbis(7-méthoxycoumarin).

5

D'autres sensibilisateurs sont utilisables. Notamment, on peut utiliser les photosensibilisateurs décrits dans les documents US 4,939,069; US 4,278,751; US 4,147,552.

10

Dans le cadre de la présente invention, les photosensibilisateurs ont une absorption résiduelle de la lumière U.V. comprise entre 200 et 500 nm, de préférence 400 à 500 nm pour les préparations de prothèses dentaires. Pour la restauration dentaire, on préférera un photosensibilisateur ayant une absorption résiduelle de la lumière U.V. au-delà de 400 nm.

15

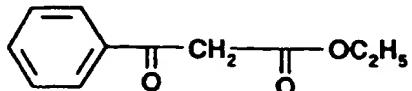
Selon une variante préférée, les photosensibilisateurs seront choisis parmi ceux des familles (IV), (VII) et (VIII). A titre d'exemples, on citera les photosensibilisateurs suivants:

20

4,4'diméthoxybenzoïne ;	phénanthrènequinone ;
2-éthylantraquinone ;	2-méthylantraquinone ;
1,8-dihydroxyanthraquinone ;	dibenzoylperoxyde ;
2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ;	benzoïne ;
2-hydroxy-2méthylpropiophénone ;	benzaldéhyde ;
4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;	

25

benzoylacétone;



2-isopropylthioxanthone

1-chloro-4-propoxythioxanthone

4-isopropylthioxanthone

2-4 diéthyl thioxanthone

et leur mélange.

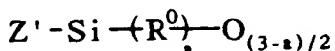
Différents types de charges sont utilisables pour préparer les compositions selon l'invention. Les charges sont choisies en fonction de l'utilisation finale de la composition dentaire : celles-ci affectent d'importantes propriétés telles que l'apparence, la pénétration du rayonnement U.V., ainsi que les propriétés mécaniques et physiques du matériau obtenu après réticulation et/ou polymérisation de la composition dentaire.

Comme charge de renforcement, on peut utiliser des charges de silice de pyrogénération traitée ou non, des charges de silice amorphe, du quartz, des verres ou des charges non vitreuses à base d'oxydes de zirconium, de baryum, de calcium, de fluor, d'aluminium, de titane, de zinc, des borosilicates, des aluminosilicates, du talc, des sphérosil, du trifluorure d'ytterbium, des charges à base de polymères sous forme de poudre broyée tel que des polyméthacrylates de méthyle inertes ou fonctionnalisés, des polyépoxydes ou des polycarbonates.

A titre d'exemple, on citera :

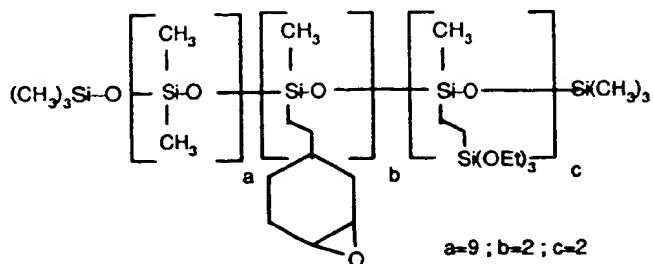
- des charges inertes à base de polyméthacrylate de méthyle LUXASELF de la société UGL utilisables dans le domaine dentaire et pigmentées en rose,
- des charges de silice de combustion traitée hexaméthyldisilazane de surface spécifique 200 m<sup>2</sup>/g,
- des charges de silice de combustion non traitée (\* aerosil \* AE200 commercialisée par DEGUSSA).

Selon une variante avantageuse de l'invention, les charges et en particulier les charges de silice, sont traitées avant utilisation à 120°C avec une quantité inférieure à 10% p/p de silicone comprenant au moins un motif de formule (XXIII) :



- tel que Z' a la même définition que Z
- a=0,1 ,2 ou 3
- avec au moins un atome de silicium.

On peut citer à titre d'exemple, le polymère décrit ci-dessous avec Z= époxyde et Z= trialcooxysilyle



5 Dans ce cas de traitement de ou des charges siliciées en particulier la silice avec ce type de polymère, le matériau obtenu après réticulation présente une tenue mécanique, un module d'élasticité, et une résistance à la compression nettement améliorés.

10 Outre les charges de renforcement, des pigments peuvent être utilisés pour teinter la composition dentaire selon l'utilisation envisagée et les groupes ethniques.

Par exemple, on utilise des pigments rouges en présence de microfibres pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de prothèses dentaires afin de simuler les vaisseaux sanguins.

15 On emploie aussi des pigments à base d'oxydes métalliques (oxydes de fer et/ou titane et/ou aluminium et/ou zirconium, etc.) pour les compositions dentaires utilisées pour la préparation de matériau de restauration, afin d'obtenir un matériau réticulé de couleur ivoire.

20 Les compositions dentaires selon l'invention peuvent être utilisées pour de nombreuses applications dentaires, et en particulier dans le domaine des prothèses dentaires, dans le domaine de la restauration dentaire et dans le domaine des dents provisoires.

25 Dans le domaine des prothèses dentaires, la composition dentaire selon l'invention se présente de préférence sous la forme d'un seul produit contenant les différents composants ("monocomposant") ce qui facilite sa mise en œuvre. Eventuellement, la stabilité de ce produit peut être assurée par des dérivés organiques à fonctions amines selon l'enseignement du document WO 98/07798.

30 Le produit peut être déposé à l'aide d'une seringue directement sur le modèle en plâtre ou dans une clé. Puis, il est polymérisé (polymérisation par couches

succéssives possibles) à l'aide d'une lampe UV (spectre lumière visible 200 - 500 nm). En général, la réalisation en 10 à 15 min une prothèse dentaire esthétique.

Il est à noter que les produits obtenus à partir de la composition dentaire selon l'invention sont non poreux. Ainsi, après éventuellement polissage à l'aide d'une brosse feutre par exemple, la surface des prothèses dentaires obtenues est lisse et brillante et donc ne nécessite pas d'utilisation de vernis.

Les applications dans le domaine des prothèses dentaires sont essentiellement celles de la prothèse adjointe, que l'on peut diviser en deux types :

- 10 - prothèse totale en cas de patient complètement édenté
- prothèse partielle due à l'absence de plusieurs dents se traduisant par soit une prothèse provisoire, soit un appareil squeletté.

Dans le domaine de la restauration dentaire, la composition dentaire selon l'invention peut être utilisée en tant que matériau d'obturation des dents antérieures et postérieures en différentes teintes (par exemple, teintes "VITA"), rapide et facile à mettre en œuvre.

La composition dentaire étant non toxique et polymérisable en couches épaisses, il n'est pas indispensable de polymériser le matériau en couches succéssives. En général, une seule injection de la composition dentaire est suffisante.

Les préparations pour prothèses dentaires et pour matériaux de restauration sont effectuées selon les techniques usuelles du métier.

25 Dans le cas d'application de la composition dentaire à une dent, soit la dent peut être pré-traitée avec un primaire d'accrochage ou soit la composition dentaire peut être préparée en mélange avec un primaire d'accrochage avant son utilisation. Toutefois, il n'est pas indispensable d'utiliser un primaire d'accrochage pour utiliser la composition dentaire selon l'invention.

30

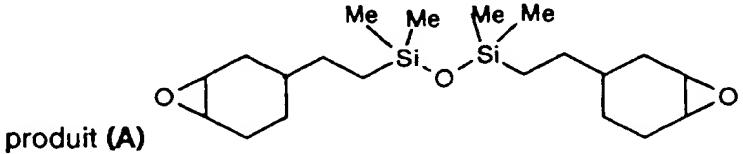
~~Il est à noter que les produits obtenus à partir de la composition dentaire selon l'invention sont non poreux. Ainsi, après éventuellement polissage, la surface des prothèses dentaires obtenues est lisse et brillante et donc ne nécessite pas d'utilisation de vernis.~~

35

Les Exemples et Tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir tous ses avantages et entrevoir quelques unes de ses variantes de réalisation.

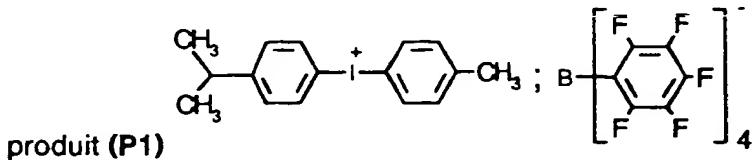
5 **Exemples et Tests.**

Les produits utilisés dans les compositions des exemples sont les suivants :



le produit (A) contient 10 ppm de TINUVIN 765.

10



produit (PS1): isopropylthioxanthone commercialisé sous la marque Quantacure ITX par la société RAHN.

15

**Exemple -1- : Composition pour prothèse dentaire.**

On mélange à l'aide d'un agitateur tripale :

- 100 parties du siloxane (A) stabilisé avec 50 ppm de Tinuin 765;
- 1 partie du photoamorceur (P1) à 75% dans l'acétate d'éthyle .
- 0.028 parties de photosensibilisateur (PS1)
- 150 parties d'une charge inerte à base de polyméthacrylate de méthyle pigmentée en rose (produit LUXASELF de UGL dentaire).

20

25

La composition obtenue est parfaitement stable en l'absence de lumière pendant plusieurs mois à température ambiante. Cette composition peut être travaillée à la main et pendant plusieurs heures à la lumière du jour.

On réalise une éprouvette de  $2,8 \pm 0,3$  mm d'épaisseur dans une capsule en verre de longueur 64mm (modèle), de largeur 10mm (modèle) et ouverte au sommet en versant la composition préparée ("monocomposant") dans la capsule.

On sèche la composition en passant la capsule pendant 1 à 2 secondes (3m/min) sous une lampe U.V. de puissance 200W/cm correspondant à l'excitation d'un mélange de mercure et de gallium et émettant dans le domaine de l'UV visible au-delà de 400 nm.

5 On démoule le produit obtenu en cassant le verre.

On détermine la dureté SHORE D des deux compositions polymérisées sur chaque côté de la pièce réalisée immédiatement après la réticulation.

Exemple 1	Mesure immédiate	Mesure après 10 heures
Face irradiée:	70	85
Face dessous	60	85

10 La dureté Shore D continue d'évoluer sensiblement pendant quelques heures.

Le retrait volumique est très faible et on obtient une excellente stabilité dimensionnelle.

La perte de masse est inférieure à 1% .

15 Le produit peut-être utilisé avec ou sans primaire d'accrochage en présence de dents artificielles ou de dents naturelles.

Plus généralement les propriétés du matériau obtenu sont en accord avec la norme DIN/ISO 1567 .

#### Exemple 2 - Composition pour restauration dentaire :

20 Une composition pour restauration dentaire est préparée en mélangeant :

- 200 parties de siloxane (A) stabilisé avec 50 ppm de Tinuvin 765,

- 1,8 partie de photoamorceur (P1) à 75% dans l'acétate d'éthyle,

- 0,0178 partie de photosensibilisateur (PS1),

- 52 parties de silice de combustion traitée hexaméthyldisilazane de surface spécifique  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

25 - 20 parties de silice non traitée amorphe séchée 4 heures à 200°C avant formulation.

On obtient une composition d'aspect gris translucide encore coulante qui a 30 tendance à devenir non coulante au bout de quelques heures. Le mélange peut de nouveau être agité pour redevenir coulant sous contrainte.

L'opération de réticulation-polymérisation est effectuée à l'aide d'une lampe émettant un spot lumineux émis au travers d'un embout lumineux courbe de 8mm de Ø . La source est une lampe Optibulb 80W (DEMETRON Optilux 500) pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 520 nm.

5 La composition dentaire est appliquée dans une dent. On réticule une épaisseur de 5 mm en moins de 30 secondes.

Une dureté SHORE D de 50 est obtenue immédiatement et peut atteindre 80 à 100 en quelques heures.

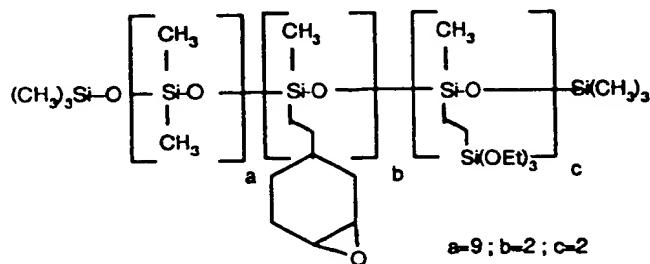
10 On observe aucune perte de stabilité dimensionnelle. La porosité du matériau réticulé, selon observation au microscope d'une coupe, est nulle.

La couleur du composite après réticulation est légèrement grisée puis se teinte légèrement pour se rapprocher de l'ivoire .

### Exemple 3 - Composition pour restauration dentaire.

15 On utilise les mêmes concentrations de composants et le même mode opératoire que précédemment à l'exemple 2.

Toutefois, le mélange de charges est traité, avant utilisation, à 120°C avec 5 % p/p de silicone de formule générale moyenne renfermant moins de 50 ppm de platine résiduelle :



20

Le matériau de restauration obtenu après réticulation présente une meilleure tenue mécanique, un module d'élasticité amélioré, une meilleure résistance à la compression .

Une dureté SHORE D de 80 est obtenue immédiatement .

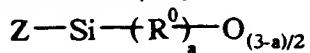
25 Les propriétés de stabilité dimensionnelle et de porosité du matériau sont toujours aussi excellentes.

## REVENDICATIONS

1. Composition dentaire comprenant :

(1) au moins un oligomère ou polymère silicone époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- au moins un motif de formule (FS) :



10 dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

-  $\text{R}^0$ , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ .

15 - Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate .

• et au moins deux atomes de silicium,

20 (2) une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate,

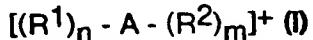
(3) au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm.

(4) et au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le photoamorceur est de formule :

Δ dont l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

(\*) les sels d'onium de formule (I) :



30 formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N,

• R<sup>1</sup> représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,

5

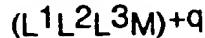
R<sup>2</sup> représente R<sup>1</sup> ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ; lesdits radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,

10

• n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A,

• m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,

(\*\*) les sels organométalliques de formule (III) :



formule dans laquelle :

15

• M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,

20

• L<sup>1</sup> représente 1 ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^3$ -alkyl,  $\eta^5$ -cyclopentadiényle et  $\eta^7$ -cycloheptatriényle et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons  $\pi$  ;

25

• L<sup>2</sup> représente un ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^7$ -cycloheptatriényle et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons  $\pi$  ;

• L<sup>3</sup> représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons  $\sigma$ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> et L<sup>3</sup> et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

30

Δ dont l'entité anionique borate a pour formule [BX<sub>a</sub> R<sub>b</sub>]<sup>-</sup> dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec a + b = 4,

- les symboles X représentent :

35

\* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3,

\* une fonction OH avec  $a = 0$  à 2,

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

- ▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
- ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
- ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphtyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement),  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , quelle que soit l'entité cationique.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que le photoamorceur est choisi parmi le groupe constitué par:

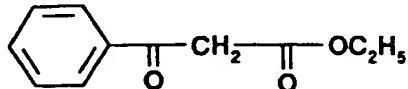
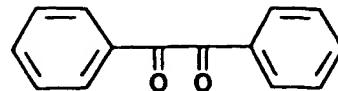
20	$[(\Phi)_2 I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[C_{12}H_{25}-\Phi-I-\Phi]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(\Phi)_2S-\Phi-O-C_8H_{17}]^+, [B(C_6H_4CF_3)_4]^-$ $[(\Phi)_3 S]^+, [B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$	$[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(C_8H_{17}-O-\Phi)_2I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(\Phi)_3S]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $[(\Phi-CH_3)_2I]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$
25	$[(\Phi-CH_3)_2 I]^+, [B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$ $(\eta^5 - cyclopentadiène) (\eta^6 - toluène) Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $(\eta^5 - cyclopentadiène) (\eta^6 - méthyl1-naphtalène) Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ $(\eta^5 - cyclopentadiène) (\eta^6 - cumène) Fe^+, [B(C_6F_5)_4]^-$ et leur mélange.	$[CH_3-\Phi-I-\Phi-CH(CH_3)_2]^+, [B(C_6F_5)_4]^-$

30 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le photosensibilisateur est choisi parmi le groupe constitué de :

35	4,4'-diméthoxybenzoïne ; 2-éthylantraquinone ; 1,8-dihydroxyanthraquinone ; 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ;	phénanthrènequinone ; 2-méthylantraquinone ; dibenzoylperoxyde ; benzoïne ;
----	---	--

2-hydroxy-2méthylpropiophénone ; benzaldéhyde ;  
4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;

benzoylacétone;



5

2-isopropylthioxanthone

1-chloro-4-propoxythioxanthone

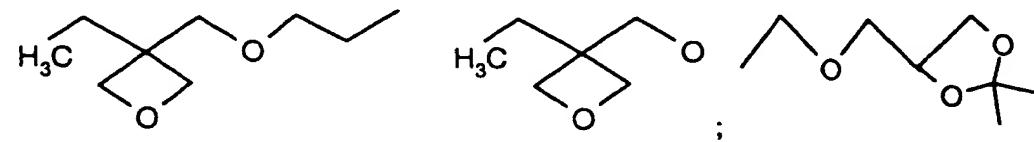
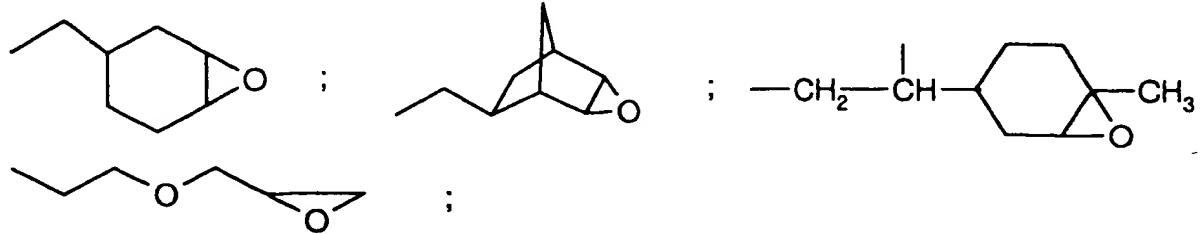
4-isopropylthioxanthone

2-4 diéthyl thioxanthone

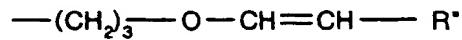
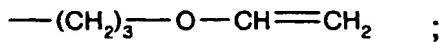
et leur mélange.

10

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la ou les fonctions réactives de Z sont choisies parmi les radicaux suivants :



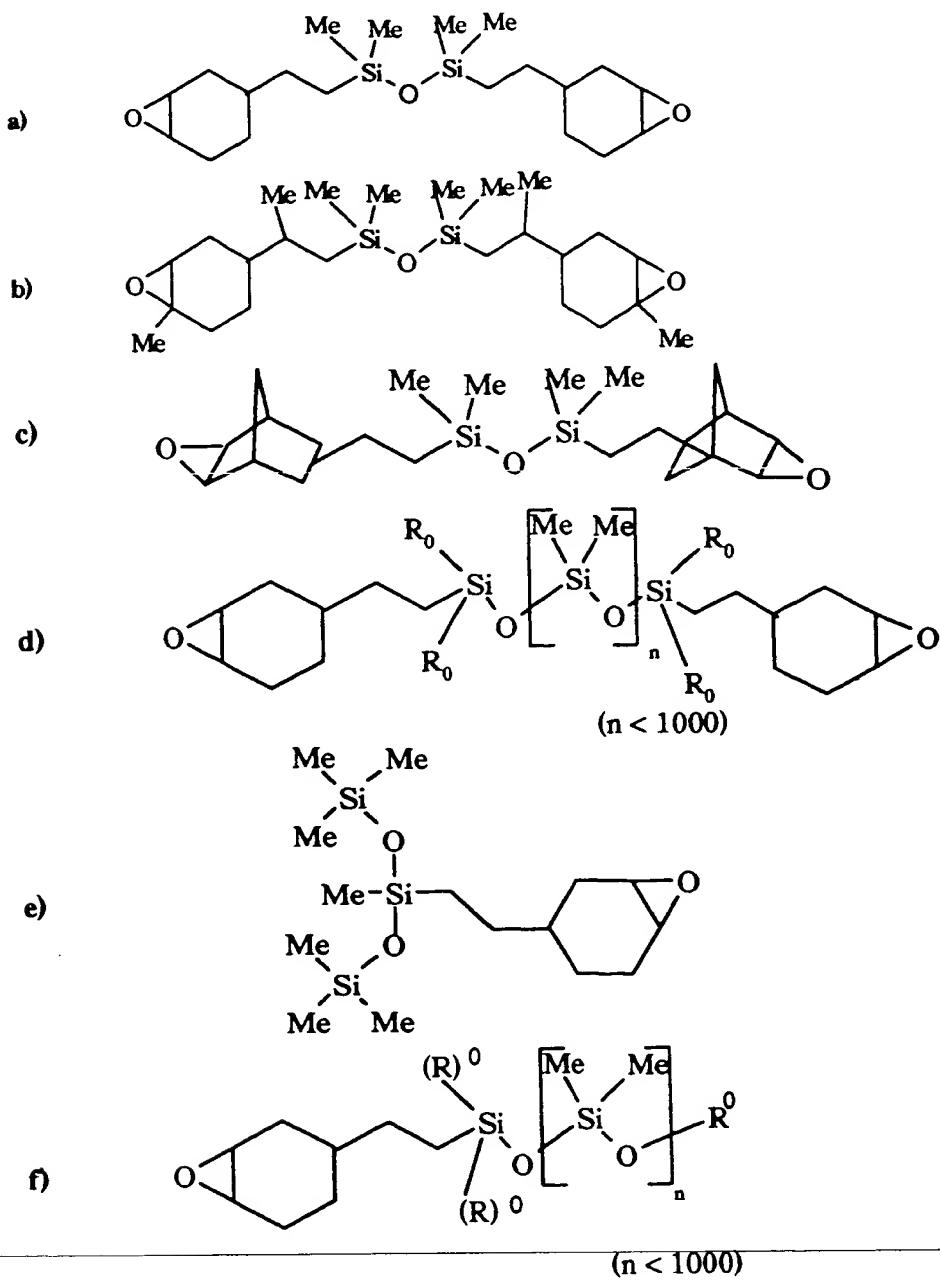
15

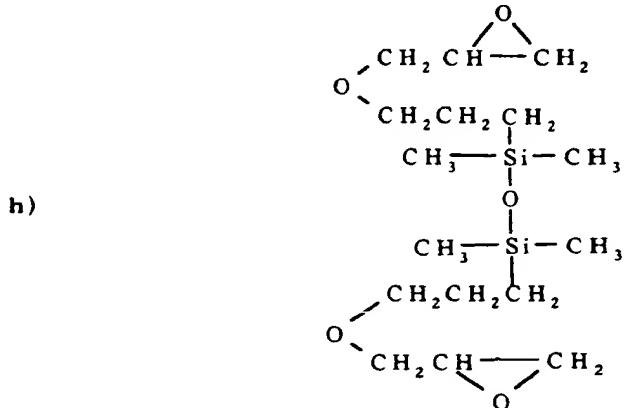
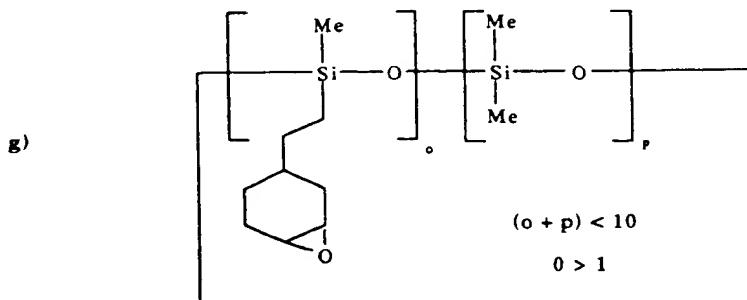


- avec R' représentant un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

6. Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'oligomère et/ou polymère silicone est constituée par au moins une silcone de formule moyenne suivante :

5





7. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 5 précédentes pour la réalisation de prothèses dentaires.
8. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la restauration dentaire.
- 10 9. Prothèse dentaire susceptible d'être obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
10. Matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

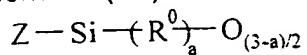
Documents reçus  
le : 30 - 08 - 95  
Non examinés par  
l'I.N.P.I.

## REVENDICATIONS

### 1. Composition dentaire comprenant :

(1) au moins un oligomère ou polymère silicone époxy et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate réticulable et/ou polymérisable, liquide à température ambiante ou thermofusible à température inférieure à 100°C, et comprenant :

- au moins un motif de formule (FS) :



dans laquelle :

- a = 0, 1 ou 2,

-  $\text{R}^0$ , identique ou différent, représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogénio, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

- Z, identique ou différent, est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive époxy, et/ou alcénylether et/ou oxétane et/ou oxolane et/ou carbonate,

• et au moins deux atomes de silicium,

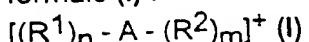
(2) au moins un photosensibilisateur hydrocarboné aromatique à un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle de la lumière comprise entre 200 et 500 nm,

(3) au moins une charge dentaire présente dans une proportion d'au moins 10% en poids par rapport au poids total de la composition,

(4) et une quantité efficace d'au moins un photoamorceur de type borate choisi parmi ceux de formule :

Δ dont l'entité cationique du borate est sélectionnée parmi :

(\*) les sels d'onium de formule (I) :



formule dans laquelle :

• A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N,

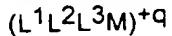
•  $\text{R}^1$  représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>. L'édit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,

•  $\text{R}^2$  représente  $\text{R}^1$  ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ; lesdits radicaux  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  étant éventuellement substitués par un

groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester ou mercapto,

- n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,

(\*\*) les sels organométalliques de formule (III) :



formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt,
- L<sup>1</sup> représente 1 ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^3$ -alkyl,  $\eta^5$ -cyclopentadiényle et  $\eta^7$ -cycloheptatriényle et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons  $\pi$  ;
- L<sup>2</sup> représente un ligand lié au métal M par des électrons  $\pi$ , ligand choisi parmi les ligands  $\eta^7$ -cycloheptatriényle et les composés  $\eta^6$ -aromatiques choisis parmi les ligands  $\eta^6$ -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons  $\pi$  ;
- L<sup>3</sup> représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons  $\sigma$ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> et L<sup>3</sup> et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

Δ dont l'entité anionique borate a pour formule [BX<sub>a</sub>R<sub>b</sub>]<sup>-</sup> dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec a + b = 4,

- les symboles X représentent :

\* un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3,

\* une fonction OH avec a = 0 à 2,

- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :

▷ un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,

- ▷ un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
- ▷ un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphenyle, naphtyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène dont le fluor en particulier, OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, quelle que soit l'entité cationique.

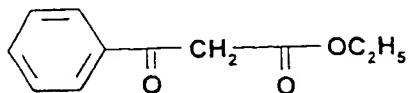
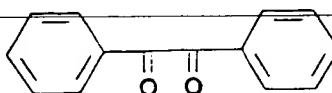
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le photoamorceur est choisi parmi le groupe constitué par :

$[(\Phi)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	$[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi)]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
$[C_{12}H_{25}-\Phi-I-\Phi]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	$[(C_8H_{17}-O-\Phi)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
$[(C_8H_{17})-O-\Phi-I-\Phi)]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	$[(\Phi)_3 S]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
$[(\Phi)_2 S-\Phi-O-C_8H_{17}]^+$ , $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$	$[(C_{12}H_{25}-\Phi)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
$[(\Phi)_3 S]^+$ , $[B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$	$[(\Phi-CH_3)_2 I]^-$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
$[(\Phi-CH_3)_2 I]^+$ , $[B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$	$[CH_3-\Phi-I-\Phi-CH(CH_3)_2]^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$
$(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{toluène}) Fe^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	
$(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{méthyl}1\text{-naphtalène}) Fe^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	
$(\eta^5 - \text{cyclopentadiényle}) (\eta^6 - \text{cumène}) Fe^+$ , $[B(C_6F_5)_4]^-$	et leur mélange.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le photosensibilisateur est choisi parmi le groupe constitué de :

4,4'diméthoxybenzoïne ;	phénanthrènequinone ;
2-éthylanthraquinone ;	2-méthylanthraquinone ;
1,8-dihydroxyanthraquinone ;	dibenzoylperoxyde ;
2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ;	benzoïne ;
2-hydroxy-2méthylpropiophénone ;	benzaldéhyde ;
4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ;	

benzoylacétone;



2-isopropylthioxanthone

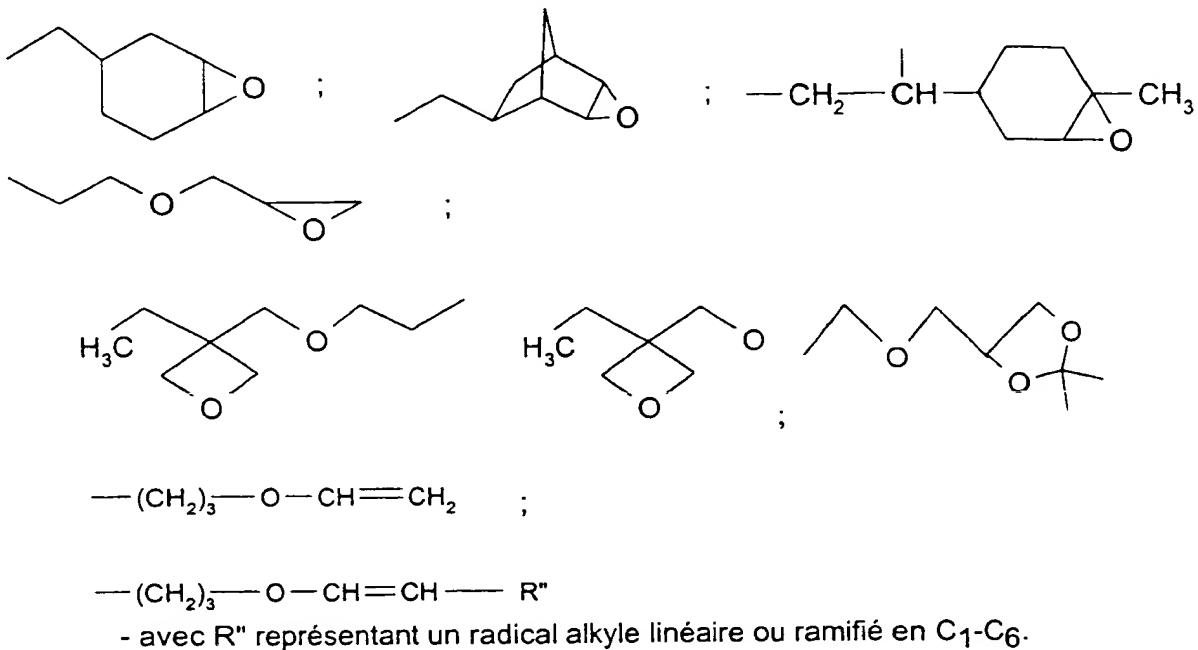
1-chloro-4-propoxythioxanthone

4-isopropylthioxanthone

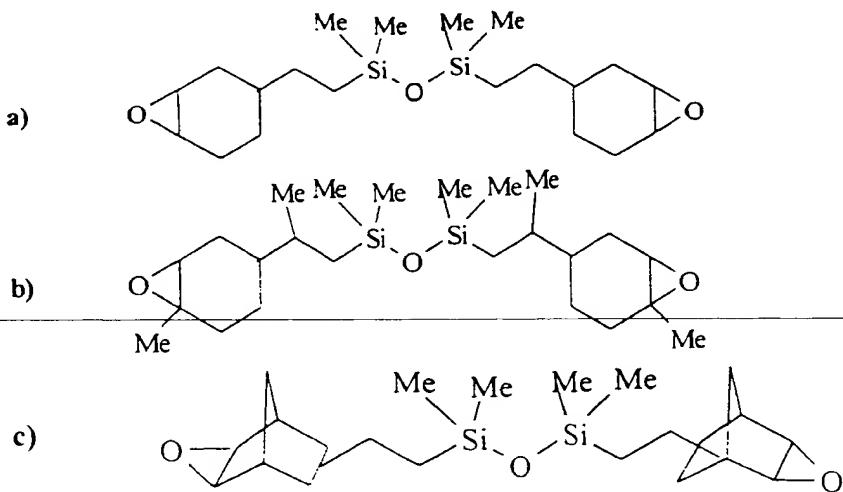
2-4 diéthyl thioxanthone

et leur mélange.

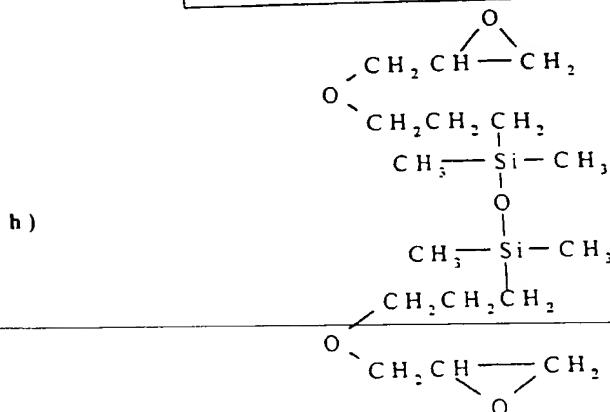
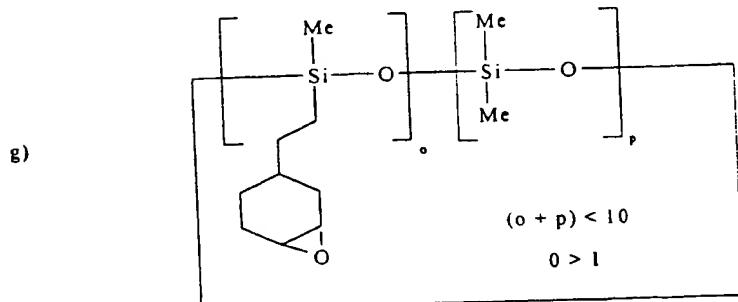
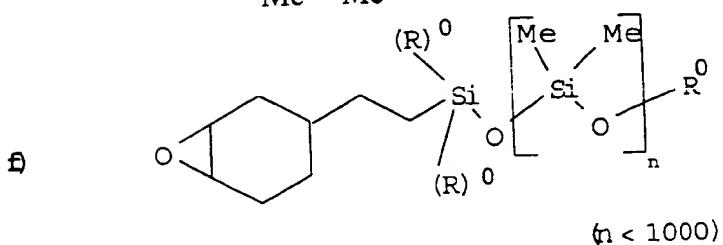
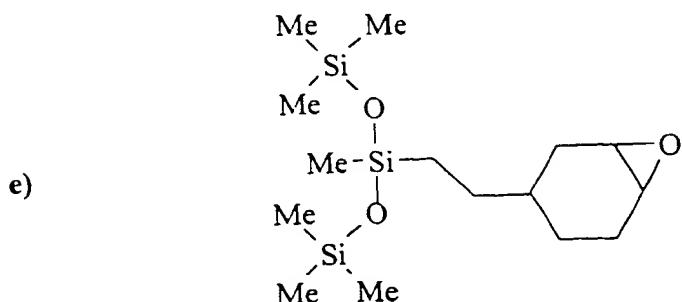
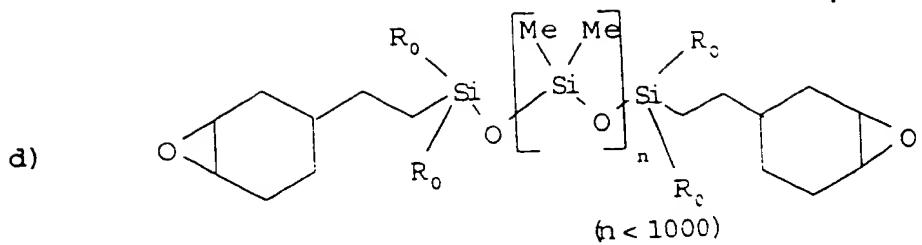
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la ou les fonctions réactives de Z sont choisies parmi les radicaux suivants :



5. Composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que l'oligomère et/ou polymère silicone est constituée par au moins une silicone de formule moyenne suivante :



Documents reçus  
le : 30 - 68 - 99  
Non examinés par  
l'I.N.P.I.



6. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la réalisation de prothèses dentaires.

7. Utilisation d'une composition dentaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour la restauration dentaire.
8. Prothèse dentaire susceptible d'être obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
9. Matériau de restauration dentaire susceptible d'être obtenu à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

